

JP 406186667 A
JUL 1994

(54) REVERSIBLE RECORDING FILM AND ITS PRODUCTION

- (11) 6-186667 (A) (43) 8.7.1994 (19) JP
- (21) Appl. No. 4-336950 (22) 17.12.1992
- (71) HITACHI MAXELL LTD (72) HISAMITSU KAMEZAKI
- (51) Int. Cl.⁵ G03C1/52, B41M5/00, G03C1/73//D06P3/00

PURPOSE: To produce a reversible recording film ensuring high developed color density and high contrast between parts irradiated and unirradiated with light.

CONSTITUTION: This reversible recording film is formed by incorporating an azo dye into a hydrophilic high polymer or by laminating the hydrophilic high polymer contained with the azo dye on a transparent polymer film. The reversible recording film is produced by irradiating the high polymer film added with the azo dye with polarized UV before the azo dye is fixed by crosslinking or crystallization, and thereby uniformly orienting the azo dye.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-186667

(43) 公開日 平成6年(1994)7月8日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 C 1/52		8910-2H		
B 4 1 M 5/00		8808-2H		
G 0 3 C 1/73	5 0 3	8910-2H		
// D 0 6 P 3/00		A 9160-4H		

審査請求 未請求 請求項の数7(全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平4-336950	(71) 出願人	000005810 日立マクセル株式会社 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号
(22) 出願日	平成4年(1992)12月17日	(72) 発明者	亀崎 久光 大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ クセル株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 中村 純之助

(54) 【発明の名称】 可逆性記録フィルムおよびその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 発色濃度が高く、光の照射部分と未照射部分のコントラストが大きい可逆性記録フィルムおよびその製造方法を提供する。

【構成】 親水性の高分子にアゾ染料を含有させて成膜した可逆性記録フィルムもしくは透光性の高分子フィルム上に、アゾ染料を含有した親水性の高分子を積層した可逆性記録フィルム。および、上記の高分子にアゾ染料を加えて成膜した後、架橋あるいは結晶化して上記アゾ染料を固定化する前に、紫外線の偏光を照射してアゾ染料の配向を揃える工程を含む可逆性記録フィルムの製造方法。

性高分子の薄層を成膜した後、架橋もしくは結晶化処理によりアゾ染料を固定化する前に、偏光した紫外線を照射して、上記アゾ染料の配向を揃える工程を含むことを特徴とする可逆性記録フィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は光の照射部分と未照射部分のコントラストが大きい可逆性記録フィルムおよびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】光により色相が可逆的に変化するフォトクロミック材料、熱により色相が可逆的に変化するサーモクロミック材料が表示素子材料として検討されている。従来、フォトクロミック材料としては、スピロピラン、フルギド等の低分子化合物が研究されてきた。近年、これらの低分子フォトクロミック化合物を高分子マトリックスに分散したり、あるいは高分子の一部に、上記の化合物を共有結合によって結合することで固体化することが提案されている（例えば、第53回応用物理学会学術講演会、講演予稿集No.3 (1992), p.807）。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】上述した従来の光照射による発色および消色が可能なポリマーは、発色濃度が低く、かつ光の照射部分と未照射部分とのコントラストが小さいため、実用化のためにはさらに改善が望まれていた。本発明の目的は、上記従来技術における問題点を

可逆性記録フィルムの製造方法は、アゾ染料もしくはアゾ染料と2色性色素を含有する親水性高分子の薄層を成膜した後、架橋もしくは結晶化処理により耐水性および耐熱性を付与する工程を含むものである。これは、親水性高分子を用いているため、成膜後に架橋あるいは結晶化して耐水性および耐熱化処理を施しアゾ染料などを固定化する必要がある。この場合、アゾ染料などを含有する親水性高分子の薄層を成膜した後、架橋もしくは結晶化処理によりアゾ染料を固定化する前に、偏光した紫外線（UV）を照射して、上記アゾ染料に配向性を誘起しその配向を揃える処理を行うことにより、さらに大きなコントラストの可逆性記録フィルムを得ることができ、本発明の可逆性記録フィルムに用いられる親水性高分子としては、例えばポリビニルアルコール、ポリエチレンオキシド、ポリアクリル酸、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム、ポリビニルピロリドン、ポリメタクリル酸、ポリプロピレングリコール、メチルセルロース等の樹脂を用いることができる。また、アゾ染料としては、日本学術振興会第142委員会：液晶デバイスハンドブック、(1989), p. 118 [日刊工業新聞社]に記載の、例えば（表1）に示すアゾキシ化合物、または色素ハンドブック、p. 148~151 [講談社]に記載の色素番号20001~28202の化合物を用いることができ、その化合物の一例を（表2）に示す。

【0005】

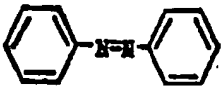
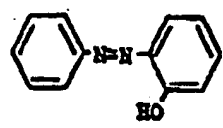
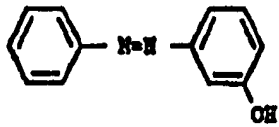
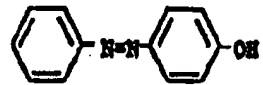
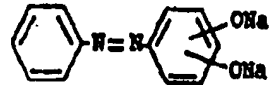
【表1】

表 1

No.	構造式
1	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{O})=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3$
2	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_3(\text{O})-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3$
3	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{O})=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3$
4	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_3(\text{O})-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3$

【0006】

【表2】

No.	色素番号	化合物
1	20001	Azobenzene $C_{12}H_{10}N_2(182)$ (アゾベンゼン) 
2	21001	2-Hydroxyazobenzene $C_{12}H_{10}N_2O(198)$ (2-ヒドロキシアゾベンゼン) 
3	21051	3-Hydroxyazobenzene $C_{12}H_{10}N_2O(198)$ (3-ヒドロキシアゾベンゼン) 
4	21101	4-Hydroxyazobenzene; CI Solvent Yellow 7 $C_{12}H_{10}N_2O(198)$ (4-ヒドロキシアゾベンゼン) 
5	21151	2,4-Di(sodium oxido)azobenzene (2,4-(ONa) ₂) $C_{12}H_8N_2O_2Na_2(258)$ (2,4-ジ (ナトリウムオキサイド) アゾベンゼン) 

【0007】さらに、2色性色素の例として、液晶ハンドブック、p. 724~727 [日刊工業新聞社]に記載の、例えば (表3) に示す構造式のアントラキノンの2色性色素または、例えば (表4) に示す構造式のアゾ系2

色性色素を使用することができる。

【0008】

【表3】

表 3

No.	構造式
1	
2	
3	
4	

【0009】

【表4】

表4

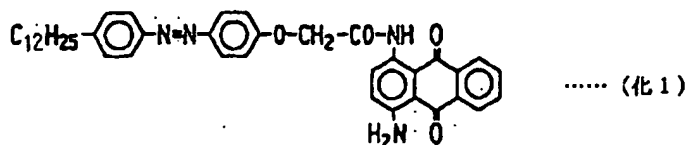
No.	構造式
1	
2	
3	
4	
5	
6	
7	

【0010】そして、2色性を示す発色団を有するアゾ染料の例としては、矢戸：キラルフォトクロミック材料、第3回光電子材料シンポジウム予稿集、(1992年10月) p. 153~163に記載されている下記(化1)に示す

構造式の染料を用いることができる。

【0011】

【化1】



【0012】一方、親水性高分子の架橋反応例として、具体的に以下に示す方法が用いられる。

1、無機系架橋剤として、例えば銅、ホウ素、アルミニウム、チタン、ジルコニウム、スズ、バナジウム、クロム等を添加する方法。

2、アルデヒドを用いたアセタール化反応。

3、水酸基のアルデヒド化反応。

4、活性化ビニル化合物の添加。

5、エポキシ化合物を添加するエーテル化反応。

6、酸触媒のもとでのジカルボン酸反応。

7、コハク酸および硫酸の添加。

8、トリエチレングリコールおよびアクリル酸メチルの添加。

9、ポリアクリル酸およびメチルビニルエーテルマレイン酸共重合体のブレンド。

10、光架橋性ポリビニールアルコールの添加。

*なお、親水性高分子に対するアゾ染料の含有量は、100wt（重量）%以下が好ましい。また、透光性のフィルム材料には、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート等を用いることができる。

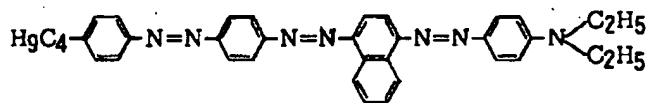
【0013】

【実施例】以下に本発明の実施例を挙げ、さらに詳細に説明する。

〈実施例1〉酸化率88%、重合度500、スチリルピリジニウム基導入率1、27%のポリビニールアルコール〔東洋合成工業（株）社製〕の10wt%水溶液を調製し、この溶液2ccに4ブチル-4メトキシアゾベンゼン0.25gおよび次の（化2）に示す構造式の化合物を0.25g添加した。

【0014】

【化2】



【0015】上記の溶液を、ガラス基盤上に塗布した後、偏光したUV（紫外線）を照射し、耐水処理およびアゾ染料の配向制御を行った。この薄膜をガラス基盤よりはがし、可逆性記録フィルムとした。このフィルムに高圧水銀灯より500mJの紫外光、可視光を照射したところ可逆的なコントラストの変化が見られた。また、フィルムを50℃に加熱して上記と同様の処理を行ったところ、さらに大きなコントラストの変化が得られた。また、上記の光の照射を偏光したUVを用いて行い、偏光子を介して記録部を観察したところポジ、ネガの画像を検出することができた。

【0016】〈実施例2〉実施例1と同様に調製した溶液を用い、ポリエチレンテレフタレートシート上に塗布し、そのまま可逆性記録フィルムとした。このフィルムに、実施例1と同様の記録、消去を行ったところ実施例1とほぼ同様の良好な結果が得られた。

【0017】

【発明の効果】以上詳細に説明したごとく、本発明の可逆性記録フィルムは、親水性高分子にアゾ染料を含有させているので、発色濃度が高く、光の照射部分と未照射部分とのコントラストの大きい可逆性記録フィルムを得ることができる。

